REVISION DER ATOMGEWICHTE DES YTTRIUM UND DYSPROSIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT, II. SEKTION
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT IM FEBRUAR 1927
VON
HERMANN FRH. AUER VON WELSBACH
AUS SCHLOSS WELSBACH (KÄRNTEN).

MÜNCHEN 1927.

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

REVISION DER ATOMGEWICHTE DES YTTRIUM UND DYSPROSIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT, II. SEKTION
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT IM FEBRUAR 1927
VON
HERMANN FRH. AUER VON WELSBACH
AUS SCHLOSS WELSBACH (KÄRNTEN).

MÜNCHEN 1927.

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1927.

Referent: Professor Dr. Otto Hönigschmid.

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke ich

Herrn Professor Dr. Otto HÖNIGSCHMID,

dem ich für sein stets liebenswürdiges Entgegenkommen und seiner immer gern gewährten Unterstützung während der Dauer dieser Arbeit, die ich in seinem Privatlaboratorium ausführen konnte, zu grossem Danke verpflichtet bin.

An gleicher Stelle sei es mir auch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geheimtat Prof. Dr. R. WILLSTÄTTER

und Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. WIELAND

für das mir bewiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Teil:

REVISION DES ATOMGEWICHTES DES YTTRIUM.

Analyse des Yttriumchlorides 11
Reinigung der Reagentien 15
Ausgangsmaterial und dessen weitere Reinigung . . . 17
Darstellung von reinstem Yttriumchlorid 18
Entwässerung des Yttriumchlorids 20
Ausführung der Analyse 21
Wage, Wägung und Gewichte 27
Resultate 29
Diskussion der Resultate 30
Zusammenfassung 30

II. Teil:

REVISION DES ATOMGEWICHTES DES DYSPROSIUM.

Analyse des Dysprosiumchlorids 33
Reinigung der Reagentien 36
Ausgangsmaterial und dessen weitere Reinigung . . . 36
Entwässerung des Dysprosiumchlorids 37
Ausführung der Analyse 40
Wage, Wägung und Gewichte 40
Resultate 40
Diskussion der Resultate 41
Zusammenfassung 41

I. TEIL.
ATOMGEWICHTSBESTIMMUNG DES YTTRIUM.

Revision des Atomgewichtes des Yttrium

Analyse des Yttriumchlorides.

Die grosse Schwierigkeit das Yttrium völlig frei von den begleitenden Elementen der seltenen Erden zu erhalten, sowie die grosse Zahl der möglichen Versuchsfehler bei der exakten Analyse des Sulfates und Chlorides, sind geeignet die von einander recht verschiedenen Angaben über das Atomgewicht dieses Elementes zu erklären. Während sich in der deutschen Tabelle der Wert Y-88,7 fand, führte die „internationale" Rumpfkommission zur selben Zeit die Zahl 89,33 an; RICHARDS und BAXTER[1] stellten für das von der Union internationale de la Chimie pure et appliquée bestellte Subkomitee eine eigene Tabelle mit Y-89,0 auf; welches Atomgewicht auch ASTON auf Grund seiner massenspektroskopischen Untersuchungen diesem Elemente zuerkannt hatte.

Die ältesten Arbeiten über die Atomgewichtsbestimmung des Yttrium lieferten im Jahre 1818 BERZELIUS und 40 Jahre später BERLIN. In den folgenden Jahren bestimmten POPP, DELAFONTAINE, BAHR und BUNSEN das Atomgewicht durch Ermittlung des Verhältnisses Sulfat: Oxyd. Die Versuchsergebnisse aller dieser Arbeiten zeigen eine recht erhebliche Abweichung von einander; infolge der Unreinheit des verwendeten Analysenmaterials und der mangelhaften Versuchstechnik jener Zeit besitzen sie nurmehr historisches Interesse.

[1] RICHARDS: Chemical Reviews 1, 17 (1924).

Von den Arbeiten der neueren Zeit, die ebenfalls das Verhältnis des Sulfates zum Oxyd zu bestimmen versuchten, ist vor allem die von R. MEYER und seiner Mitarbeiter WOURINEN und WEINHEBER[1] zu erwähnen, da auf dieser Untersuchung der erstgenannte Wert Y-88,7 beruht. Ihre Ergebnisse, welche zwischen den Grenzwerten 88,46—88,52 liegen, zeigen eine verhältnismässig grosse Abweichung voneinander, verursacht durch wechselnde Mengen von Schwefelsäure, welche den wasserfreien Sulfaten in Spuren anhaften; ausserdem lässt sich nur schwer festellen, ob das zu wägende Sulfatanhydrid tatsächlich frei von jeder Spur Wasser ist und noch keine Dissoziation unter Abgabe von SO_3 erlitten hat. Zur Vermeidung dieser prinzipiellen Fehler der Sulfatmethode untersuchten nun KREMERS und HOPKINS[2] als die ersten das Verhältnis YCl_3:3 Ag. Auf diese Untersuchung muss etwas näher eingegangen werden, da sie die Bestimmung desselben Verhältnisses zur Grundlage hat, wie die vorliegende Arbeit.

KREMERS und HOPKINS verglühten Yttriumoxalat zu Oxyd, lösten dieses in Salpetersäure und fällten das Hydroxyd mit Ammoniak. Nach dem Lösen in Salpetersäure fällten sie mit Oxalsäure, verglühten das Oxalat abermals zu Oxyd und lösten nun das letztere nach dem Aufschlämmen in Wasser durch Einleiten von Chlorwasserstoff. Die so erhaltene Chloridlösung wurde als Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen aufbewahrt. Zur Ausführung der Analyse entwässerten sie kleinere Mengen der Chloridlösung in einem Quarzfläschchen und bestimmten nach dem Schmelzen des Salzes mit

[1] R. J. MEYER und WOURINEN, Z. anorg. Cem. **80.** (1913), 26.
[2] KRMERS und HOPKINS, Am. Soc. **41**, (1919) 718.

Hilfe nephelometrischer Titration das Verhältnis Chlorid zu Silber. Das Mittel einer Reihe derart ausgeführter Analysen ergab für das Atomgewicht des Yttrium den Wert 89.33, den auch die „internationale“ Kommission 1919 in ihre Tabellen aufnahm. Ob nun für diesen wahrscheinlich viel zu hohen Wert ein Fehler der Analysenmethode oder Unreinheit des Ausgangsmaterials verantwortlich zu machen ist, lässt sich nicht entscheiden. Aber angesichts der grossen Schwierigkeiten, welche sich jedem Entwässerungs- und Schmelzprozesse der kristallwasserhaltigen Chloride entgegenstellen, falls die Bildung von Oxychlorid vermieden werden soll, lassen sich gegen ihre Art und Weise ihrer Methode wohl Bedenken geltend machen; und die Annahme, dass durch geringe Mengen von Oxychlorid ein zu hohes Atomgewicht vorgetäuscht wurde, ist nur allzu naheliegend. Ferner zeigt nach ihren Angaben das Absorptionsspektrum des verwendeten Präparates noch eine schwache Holmiumlinie, die, wie vergleichende Versuche ergaben, einem Holmiumgehalte 0,005% entsprechen sollte. Von der Unsicherheit solcher Vergleiche mit Hilfe reiner Lösungen völlig abgesehen, muss dabei stillschweigend vorausgesetzt werden, dass der grosse Überschuss des vorhandenen Yttrium die Holmiumbande in keiner Weise beeinflusst.

Das gleiche Verhältnis bestimmten auch FOGG und JAMES[1] in einer Reihe von 21 Analysen, deren Resultate zwischen den Grenzwerten 88,97-89,08 liegen. Nach mehrmaliger Oxalatfällung entwässerten sie das Chlorid bei 110°, lösten es hierauf nochmals in Wasser, schmolzen es schliesslich im Chlorwasserstoffstrome und bestimmten

[1] FOGG und JAMES, Am. Soc. **44**. (1922) 307.

ebenfalls mit Hilfe der nephelometrischen Titration das Verhältnis des Chlorids zu Silber. Ihre Angaben bezüglich der Länge des Entwässerungs- und Schmelzprozesses sind ungenau. Nach der grossen Differenz ihrer Extremwerte lässt sich aber fast mit Sicherheit sagen, dass besagte Prozesse zu rasch durchgeführt wurden, so dass Bildung wechselnder Mengen von Oxychlorid stattfand, die auch hier ein zu hohes Atomgewicht vortäuschten.

Die Verschiedenheit der angeführten Versuchsergebnisse lässt die Unsicherheit, die bezüglich des Atomgewichtes des Yttrium herrschte, recht gut erkennen, zumal keiner der angegebenen Werte so weit durch spektroskopische Prüfung des Ausgangsmaterials gesichert schien, dass er auf allgemeine Anerkennung hätte Anspruch erheben können. Deshalb nahmen HÖNIGSCHMID und MEUWSEN[1] die Bestimmung dieses Atomgewichtes neuerdings auf und zwar wurden gleichzeitig die Verhältnisse $Y Cl_3 : 3 Ag$ und $Y Cl_3 : 3 AgCl$ ermittelt. Nachdem bereits BAXTER durch seine Analysen der wasserhaltigen Chloride des Neodym und Praseodym gezeigt hatte, wie solche kristallwasserhaltige Verbindungen in wohldefinierter und wasserfreier Form zur Wägung gebracht werden können, gelang es auch, das Atomgewicht des Yttrium innerhalb sehr enger Grenzen festzulegen. HÖNIGSCHMID und MEUWSEN konnten als den wahrscheinlichen Wert 88,95 angeben.

Da nun eine weitere Änderuug dieses Atomgewichtes nurmehr von der Reinheit des Ausgangsmaterials abhängig gemacht werden konnte, war es der Zweck vorliegender Arbeit mit Hilfe eines neuen, weitgehendst gereinigten

---

[1] HÖNIGSCMID u. MEUWSEN, Z. f. anorg. Chem. **140** (1924) 341.

Präparates, welches Herr Prof. PRANDTL in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, dem wahren Atomgewichte des Yttriums möglichst nahe zu kommen.

Reinigung der Reagentien.

Alle für die Darstellung der Analysenpräparate und zur Ausführung der Analysen benötigten Reagentien wurden wie folgt gereinigt.

Wasser: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde noch zweimal destilliert und zwar mit Permanganat bezw. Bisulfat aus Jenaer Schnürkolben unter Verwendung von Hartglas- bezw. Zinnkühlern.

Salpetersäure: Chemisch reine Salpetersäure pro analysi von Kahlbaum wurde aus Schnürkolben mit Quarzkühler destilliert und nur die nephelometrisch halogenfreie Fraktion verwendet.

Salzsäure: Käufliche reinste 38prozentige Salzsäure wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zur Entfernung von Brom und Jod unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen von Permanganat gekocht und dann mittels Quarzkühlers destilliert. Nur die Mittelfraktion wurde verwendet. Zur Gewinnung konzentrierter Säure wurde diese destillierte 20prozentige Säure mit Chlorwasserstoff, der aus ebensolcher 20prozentiger Säure mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt wurde, gesättigt.

Oxalsäure: Käufliche Oxalsäure wurde viermal umkristallisiert und zwar die ersten beiden Male aus Salzsäure und die beiden letzten Male aus reinstem Wasser. 5 Gramm im Platintiegel verglüht, hinterliessen keinen wägbaren Rückstand.

Ammoniak: Aus konzentrierter Ammoniaklösung wurde das Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben und mittels

Platinkühlers in eisgekühltes, reinstes Wasser eingeleitet. Silber: 1 kg reines, granuliertes und zweifach elektrolysiertes Silber der Gold- und Silberscheideanstalt wurde in der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung eingeengt und hierauf das Nitrat im Platintopf bei guter Kühlung durch überschüssige konzentrierte Salpetersäure ausgefällt. In Platintrichtern durch Zentrifugieren möglichst von der Mutterlauge befreit, wurde das Silbernitrat in Wasser gelöst und nach abermaligem Einengen der Lösung die Fällung mit Salpetersäure wiederholt. Das nach fünf derartigen Kristallisationen erhaltene Nitrat wurde bei Siedehitze mit Ammoniumformiat reduziert und das gewaschene und getrocknete Metall auf Kalkunterlage zu grossen Reguli zusammengeschmolzen. Zur weiteren Reinigung wurden diese einer nochmaligen elektrolytischen Abscheidung unterworfen, bei der ein Silberdraht als Kathode und Silbernitratlösung als Elektrolytflüssigkeit Verwendung fand. Die Elektrolyse wurde in einer grossen, zum Schutze gegen Staub mit einer Glasglocke bedeckten Petrischale bei 1,4 Volt Spannung durchgeführt. In einem elektrisch geheizten Porzellanröhrenofen, der mit wassergekühlten Gummistopfen verschlossen werden konnte, wurde das gewaschene und getrocknete Metall im Wasserstoffstrom auf Kalkschiffchen zu Reguli verschiedener Grösse zusammengeschmolzen. Nach dem Abätzen mit Salpetersäure wurden sie mit Alkohol gewaschen, bei 400° getrocknet und im Exsikkator über Ätzkali aufbewahrt.

Ausgangsmaterial und dessen weitere Reinigung.

Prof. PRANDTL[1] teilt über dieses letztgereinigte Präparat mit: Das bereits von HÖNIGSCHMID und MEUWSEN untersuchte Y_2O_3 wurde, um noch die letzten Spuren Erbium zu entfernen, der Fällung mit Kaliumferrocyanid unterworfen. Diese von ROWLAND empfohlene, schon von CROOKES und namentlich von H. JONES zur Reinigung des Yttrium angewendete Methode hat ihren Zweck vollkommen erfüllt. Zu der mässig verdünnten Yttriumnitratlösung setzte ich bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhaftem Umrühren verdünnte Kaliumferrocyanidlösung in mehreren kleinen Anteilen hinzu und liess die Mischung unter zeitweiligem Umrühren einige Tage stehen. Dabei wurden die letzten noch vorhandenen Erbiummengen im Niederschlag angereichert und aus dem Filtrat davon ein Yttriumoxyd erhalten, dessen konzentrierte Nitratlösung auch in etwa 20 cm dicker Schicht keine Andeutung einer Absorptionslinie mehr erkennen liess.

Wir erhielten das Präparat in Form des Oxydes Y_2O_3. Ca. 50 Gramm desselben wurden nach dem Aufschlämmen mit 100 ccm Wasser in der berechneten Menge 68prozentiger Salpetersäure gelöst, mit zwei Liter Wasser verdünnt und hierauf bei Siedehitze unter beständigem Rühren mit etwas mehr als der nötigen Menge Oxalsäure gefällt. Sowohl die Yttrium- als auch die Oxalsäurelösung, waren bereits vorher durch einen Platin-Goochtiegel filtriert worden. Die Fällung blieb, da sie erst nach mehreren Stunden vollständig wird, über Nacht staubgeschützt stehen. Die überstehende Lösung wurde dann abgegossen, der Oxalat-

[1] PRANDTL, Z. f. anorg. Chem. **143** (1925) 277.

niederschlag mehrere Male durch Dekantation mit heissem Wasser gewaschen, in eine Nutsche gebracht und möglichst abgesaugt. Das Verglühen des Oxalates geschah in eisenfreien Platintiegeln, welche in einem elektrischen Ofen erhitzt wurden. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl die Entwässerung als auch die eigentliche Kalzinierung bei möglichst niedrigen Temperaturen vorgenommen wird, weil sonst leicht geringe Spuren von Platin verdampfen, welche von dem Oxyd unter Gelbfärbung aufgenommen werden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmassregeln war das gewonnene Oxyd stets vollkommen weiss. Nach dem Auflösen des Oxydes in 20prozentiger Salzsäure wurde die Lösung nochmals filtriert, mit Oxalsäure gefällt und die Fällung wie oben gewaschen, entwässert und kalziniert.

Darstellung von reinstem Yttriumchlorid.

Das so gewonnene Yttriumoxyd wurde nun in der entsprechenden Menge 20prozentiger Salzsäure gelöst, nochmals durch einen Platin-Goochtiegel filtriert und die Lösung in einem Platintopf staubgeschützt eingedampft. Um ein ruhiges und doch rasches Abdampfen ohne Sieden zu erzielen, war der mittels elektrischer Heizplatte erhitzte Platintopf mit einer Heizmanschette umgeben, die aus Glimmer, Nichromband und Asbestpappe gefertigt war. Nachdem die Lösung ziemlich weit eingedampft war, konnte unter guter Eiskühlung und Schutz vor Staub Chlorwasserstoff eingeleitet werden, der aus konzentrierter Salzsäure durch Zutropfen von reiner konzentrierter Schwefelsäure entwickelt wurde. Als Einleitungsrohr diente ein Platintrichter, da ein engeres Rohr rasch durch das ausgeschiedene Chlorid verstopft wird. Nach vollendeter Ausfällung wurde das Chlorid auf einem Platintrichter möglichst

abgesaugt und da sich derartig feinkristalline Niederschläge durch Zentrifugieren nur schwer und unvollständig von der Mutterlauge trennen lassen, zwei bis dreimal mit eisgekühlter, gesättigter Salzsäure gewaschen. Trotz der Leichtlöslichkeit des Chlorides sind bei geringen Mengen von Waschflüssigkeit die Verluste nicht gross. Das Chlorid wurde hierauf in Wasser gelöst, die Lösung abermals eingeengt, das Salz wiederum ausgefällt, abgesaugt und gewaschen; diese ganze Operation wurde noch ein drittes Mal wiederholt und die Lösung zwischen jeder der drei Fällungen durch einen Platin-Goochtiegel filtriert. Das feinkristalline Chlorid bildete nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eine ziemlich fest zusammengebackene Masse, die in einer Quarzschale gepulvert und über Ätzkali für die Analyse weiterhin getrocknet wurde.

Da aber bei der Überführung des Oxalates in das Oxyd selbst bei vorsichtigem Verglühen und bei möglichst niederer Temperatur sicher, wenn auch nur ganz geringe Spuren Platin vom Oxyd aufgenommen werden, so musste das dreimal umkristallisierte Chlorid nach der Vorschrift von RUER auf Platin geprüft werden. Ungefähr 5 Gramm des analysenreinen Salzes wurden in wenigen ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm einer 20prozentigen Zinnchlorürlösung versetzt. Gelbfärbung der Lösung hätte die Gegenwart von Platin angezeigt; da aber keine Verfärbung zu erkennen war, war es durch die dreimalige Ausfällung des Chlorides mit Chlorwasserstoff vollkommen gelungen, das anfangs unzweifelhaft vorhandene Platin restlos zu entfernen. Betreff der Empfindlichkeit der Ruer'schen Probe sei erwähnt, dass eine Gelbfärbung in 10 ccm dieser Lösung noch deutlich zu erkennen ist, wenn dieselbe auch nur 1/200 mg Platin enthält.

Entwässerung des Yttriumchlorids.

Zum Entwässern und Schmelzen des zur Analyse vorbereiteten Chlorids diente der „bottling apparatus“ von RICHARDS und PARKER. Dieser besteht aus je einem eigenen Trocknungssystem für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff, welche in einem gemeinsamen Dreiweghahn zusammenlaufen, an den sich dann ein Glasvorstoss zur Aufnahme des Wägegläschens mit dem Stopfen und weiterhin ein Quarzrohr anschliesst, in dem die Entwässerung und das Schmelzen des Analysenmaterials vorgenommen wird.

Das in seinem Wägeglas mit Gegengewicht gewogene Quarzschiffchen wurde auf einem Petrischälchen mit dem analysenreinen Chlorid gefüllt und nachdem Wägegläschen und Stopfen bereits vorher im Glasvorstoss untergebracht waren, mit einem faserfreien Leinentuche von etwaigen anhaftenden Chloridspuren sauber gereinigt, in das Quarzrohr gebracht und bis in die Mitte desselben vorgeschoben. Dann kam über das Quarzrohr ein aus einem Stück Quarzrohr, Nichromband und Asbestpappe gefertigter elektrischer Heizofen, der vorher mit Hilfe eines Quarzthermometers auf die entsprechenden Temperaturen geeicht worden war. Das Quarzrohr konnte nun mittels gefetteten Flanschschliffes durch Stahlfedern mit dem Glasvorstoss verbunden werden. In der Zeit von zehn Minuten wurde die Luft aus dem Apparat durch Stickstoff verdrängt und dann gleichzeitig Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einer halben Stunde konnte die Temperatur auf 135^0 gesteigert werden, wobei die Hauptmenge des Wassers ausgetrieben wird, was je nach der Menge der Analysensubstanz sechs bis sieben Stunden währt. Das sich im kalten Teile des

Quarzrohres hinter dem Schiffchen ansammelnde Wasser musste von Zeit zu Zeit durch Erhitzen vertrieben werden. Nach dieser ersten Entwässerungsphase, bei welcher ebenso wie bei der folgenden ein Gemisch von Stickstoff und Chlorwasserstoff durch das Quarzrohr geleitet wurde, erfolgte Erhöhung der Temperatur auf 200°, bei der nun im Laufe von drei Stunden das letzte Mol Wasser aus dem Chlorid verjagt wird. Da sich wegen der Länge des Entwässerungsprozesses jeder Versuch über zwei Tage erstreckte, wurde jetzt der elektrische Ofen abgezogen, der Chlorwasserstoff abgestellt, durch Stickstoff während 20 Minuten aus dem Apparat verdrängt, das Schiffchen in das Wägegläschen zurückgeschoben und über Nacht im Exsikkator verwahrt.

Nachdem am nächsten Tage das Schiffchen wieder in das Quarzrohr gebracht und die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, wurde abermals zehn Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff und Chlorwasserstoff über das Chlorid geleitet und dann die beiden ersten Entwässerungsphasen des Vortages für je $^1/_2$ Stunde eingehalten, so dass die Feuchtigkeit, welche das Chlorid während des Öffnens des Wägegläschens aus der Luft aufgenommen hatte, wieder vollständig vertrieben war. Nach einstündigem Erhitzen bei 300° konnte der Stickstoff abgestellt werden, um die Konzentration des Chlorwasserstoffs zu erhöhen. In weiteren $1\,^1/_2$ — 2 Stunden war dann die Entwässerung des Salzes vollständig. Unter dauerndem Überleiten von Chlorwasserstoff wurde nun die Temperatur auf 350° erhöht, für sechs Stunden konstant gehalten, dann so rasch als möglich bis zum Schmelzpunkte des Chlorids gesteigert und nachdem das Salz vollständig geschmolzen war, der elektrische Ofen abgezogen. Erst als sich das

Chlorid bis auf etwa 150° abgekühlt hatte, wurde der Chlorwasserstoff abgestellt und durch Stickstoff verdrängt. Nach $^1/_2$-stündigem Durchleiten von trockener Luft konnte das Schiffchen in sein Wägeglas zurückgeschoben und im Exsikkator verwahrt werden.

Die Hauptschwierigkeit bei dem soeben beschriebenen Entwässerungs- und Schmelzprozesse lag in der ausserordentlich leichten Hydrolysierbarkeit des Chlorids durch Spuren von Wasser, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff. Wenn man nämlich das Hexahydrat durch rasches Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome entwässert und dann schmilzt, bekommt man ein Produkt, das unlösliches Oxychlorid enthält und sich nicht klar in Wasser löst.

Nach den Angaben von MATIGNON verliert das Hexahydrat bereits bei 110° 5 Mol Kristallwasser um als Monohydrat bei ungefähr 160° zu schmelzen. Das letzte Mol Wasser wird erst bei 200° abgegeben und der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 585°. Es musste daher beim Entwässerungsprozesse vermieden werden, dass das Chlorid in seinem Kristallwasser schmilzt, da sonst Bildung von unlöslichem Oxychlorid in so grosser Menge stattfindet, dass es sich dann auch beim Erhitzen in Chlorwasserstoffstrom bei höherer Temperatur nicht mehr völlig in definiertes Trichlorid zurückverwandeln lässt. Aus diesen Gründen wurde als Anfangstemperatur 135° gewählt und diese solange beibehalten bis sich kein Wasser mehr im Quarzrohre kondensierte, während das letzte Mol Wasser, wie bereits beschrieben, bei 200° vertrieben wird. Bei der letzten Phase der Entwässerung und bei dem Schmelzprozess wurden die Erfahrungen von BAXTER bei der Atomgewichtsbestimmung des Ne und Pr verwertet. BAXTER fand, dass

solche wie vorhin behandelte Erdchloride bei noch höherer Temperatur im Chlorwasserstoffstrome für einige Stunden erhitzt werden müssen und dass der sich daran anschliessende Schmelzprozess so rasch als möglich ausgeführt werden muss. Während die erste dieser Angaben wohl darauf zurückzuführen ist, dass sich auch bei vorsichtigstem Entwässern immer eine Spur von Oxychlorid bildet, welche erst bei höherer Temperatur und im Chlorwasserstoffstrom wieder in normales Trichlorid übergeführt wird, stützt BAXTER die zweite seiner Angaben auf Blindversuche, in denen er nachweist, dass mit der Schmelzdauer auch die Bildung von unlöslichem Oxychlorid zunimmt. Er führt dies auf ganz geringe Spuren von Sauerstoff zurück, welche im Chlorwasserstoff immer enthalten sind und die dann bei der hohen Schmelztemperatur mit dem Chlorid unter Oxychloridbildung reagieren.

Die Einführung von Stickstoff während des Entwässerungsprozesses war notwendig, um zu verhindern, dass der entwickelte Wasserdampf dem Chlorwasserstoff entgegendiffundiert und sich als Salzsäure nahe dem Wägegläschen kondensiert. Bei der genauen Einhaltung aller angeführten Versuchsbedingungen konnte der Entwässerungs- und Schmelzprozess stets so geleitet werden, dass immer ein in Wasser völlig klar lösliches Chlorid erhalten wurde.

Ausführung der Analyse.

Nachdem das Quarzschiffchen mit dem geschmolzenen Chlorid im Wägegläschen mindestens zwei Stunden lang neben der Wage gestanden hatte, wurde es durch Substitution mit Gegengewicht gewogen. Es kam hierauf in einen drei Liter Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas,

welcher mit 300 — 400 ccm reinstem Wasser beschickt war. Nach völliger Auflösung des Salzes wurde das Schiffchen mit einem Platindraht aus der Lösung entfernt und gut mit Wasser abgespült. Das zur Fällung des Chlorions benötigte Silber wurde auf Grund des letztgefundenen Atomgewichtes berechnet, ebenfalls durch Substitution möglichst genau ausgewogen und in einen 1 Liter Erlenmeyerkolben gebracht, auf den ein genau passender, eingeschliffener Kugelaufsatz gesetzt werden konnte. In 25 ccm reinster Salpetersäure und der gleichen Menge Wasser wurde nun das Silber unter gelindem Erwärmen auf einem elektrischen Heizkörper ganz langsam gelöst und der Kolben noch so lange erhitzt, bis auch im Kugelaufsatz die Stickoxyde völlig verjagt waren. Die Nitratlösung wurde mit ungefähr einem halben Liter reinstem Wasser verdünnt, dann vorsichtig zu der Yttriumlösung hinzugefügt und der Kolben, in dem das Silber gelöst worden war, mittels einer Spritzvorrichtung derart ausgespült, dass das Waschwasser direkt in den Analysenkolben laufen konnte. Die Fällung wurde nun mehrere Male je 10 Minuten lang kräftig geschüttelt und während der ganzen Dauer der Titration in Eis gehalten, um die Löslichkeit des Chlorsilbers herabzudrücken und damit den nephelometrischen Vergleich schärfer zu machen.

Zur Ausführung dieser Titration verteilt man etwa 50 ccm der über dem Chlorsilberniederschlag stehenden Flüssigkeit gleichmässig auf zwei Reagenzgläser, fügt hierauf je 1 ccm 1 prozentiger Silbernitrat- bezw. Kaliumchloridlösung hinzu und lässt, nachdem die Lösungen gut vermischt sind, zwei Stunden lang stehen. Dies ist notwendig, da sich während dieser Zeit die durch das ausgefällte Chlorsilber hervorgerufenen Helligkeitsunterschiede oft

noch stark ändern. Der endgültige Helligkeitsunterschied lässt nun mit ziemlicher Genauigkeit erkennen, wieviel Silber zur vollständigen Fällung des Chlorids noch nötig ist, bezw. welche Menge bereits zuviel zugesetzt worden war. Das fehlende Chlorid oder Silber kommt nun aus Standardlösungen zur Analyse hinzu und die nephelometrischen Vergleiche werden so lange fortgesetzt, bis zwei aufeinander folgende Titrationen keine Helligkeitsunterschiede mehr zeigen. Da die berechnete Silbermenge jedesmal genau ausgewogen wurde, waren selten mehr als drei Titrationen nötig, so dass die bei diesen Probeentnahmen verlorengegangenen Chlorsilbermengen vernachlässigt werden konnten. Nach Beendigung der Titration kam zur vollständigen Fällung des Chlorsilbers ein Überschuss von Silber zur Analyse, so dass nun auch das Verhältnis $YCl_3 : 3\,AgCl$ bestimmt werden konnte.

Ausführung der gravimetrischen Bestimmung: Ein Platin-Goochtiegel mit breitem schräg nach aufwärts stehendem Rande wurde nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung durch Substitution mit Gegengewicht gewogen und in den Vorstoss einer Saugflasche eingesetzt. Der Stopfen des Analysenkolbens wurde abgespült um etwa anhaftende Chlorsilberteilchen wieder in den Kolben zurückzubringen und die über dem Chlorsilberniederschlag stehende Flüssigkeit durch den Goochtiegel abgegossen. Der Niederschlag selbst wurde nun zehnmal mit je ca. 50 ccm Wasser dekantiert, hierauf in den Goochtiegel gespült und der Kolben gut nachgewaschen. Der Goochtiegel kam nun in einen elektrischen Trockenofen aus Porzellan und blieb, um das Chlorsilber möglichst gut zu trocknen, über Nacht bei einer Temperatur von ungefähr 250—300° im Ofen. Am nächsten Tage konnte das Chlorsilber gewogen werden.

Zur Bestimmung der Korrektur des Waschwassers, das trotz Eiskühlung ungefähr 1 mg Chlorsilber im Liter gelöst enthält, verfährt man wie folgt: hat man zu Beginn der Filtration die über dem Niederschlag im Analysenkolben stehende, überschüssiges Silber enthaltende Flüssigkeit durch den Goochtiegel abgegossen, so entleert man die Saugflasche und fängt das Waschwasser für sich allein auf. Der leere Analysenkolben wird mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak ausgeschwenkt, um etwa zurückgebliebene Chlorsilberteilchen restlos aufzulösen. Das in einem Messzylinder möglichst genau abgemessene Waschwasser kommt in den Kolben zurück und die ganze Flüssigkeit wird nun mit 10 ccm einer Silbernitratlösung 1 : 100 versetzt, um bei dem späteren nephelometrischen Vergleiche das in Lösung befindliche Chlorsilber quantitativ auszufällen. Dasselbe wird mit Hilfe einer Vergleichslösung genau ermittelt. Zu deren Herstellung pipettiert man in ein 100 ccm Messkölbchen einen ccm einer Kaliumchloridlösung, welche einer im Liter 0,1 Gramm Silber enthaltenden Silbernitratlösung äquivalent ist. Nach Hinzufügen einer ebensolchen Silberlösung und eines Überschusses von Silber löst man die entstandene Chlorsilberfällung mit mehreren ccm Ammoniak, füllt dann das Kölbchen bis zur Marke auf und schüttelt durch.

In ein Nephelometerröhrchen füllt man ungefähr 25 ccm dieser Vergleichslösung, in ein anderes das gleiche Volumen Waschwasser, fügt dann zu jedem der beiden ca. 2 ccm Salpetersäure, um das Chlorsilber auszufällen, mischt gut durch und lässt zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit vergleicht man beide Lösungen im Nephelometer, bereitet, falls ein Helligkeitsunterschied zu bemerken ist, eine frische Vergleichslösung mit einem entsprechend

höheren oder niedrigerem Gehalte an Chlorsilber und setzt dies solange fort, bis man eine entsprechende Vergleichslösung gefunden hat, aus der dann der Chlorsilbergehalt des Waschwassers leicht berechnet werden kann. Zur endgültigen Ermittlung des Resultates muss die bei der nephelometrischen Titration ev. zur Analyse hinzugefügte Chlormenge auf Chlorsilber umgerechnet und in Abzug gebracht werden. Zu erwähnen ist schliesslich noch, dass das gesamte bei der Filtration des Chlorsilberniederschlages verwendete Wasser mit Salpetersäure angesäuert und mindestens zwei Stunden vor der Verwendung mit Eis gekühlt wurde.

Wage, Wägung und Gewichte.

Zu sämtlichen Wägungen wurde eine Präzisionswage von Kaiser & Sievers in Hamburg mit Mikroskopablesung und schwingender Zeigerskala benutzt. Eine Verschiebung des 5 mg schweren Reiters um eine der 50 Kerben des Wagebalkens, entsprechend einer Gewichtsveränderung von $^1/_{10}$ mg, bedingte auf der schwingenden Skala eine Verschiebung des Nullpunktes um zehn Teilstriche, so dass Hundertelmilligramme direkt abgelesen, die Tausendstel noch geschätzt werden konnten. Zur Wägung des geschmolzenen Chlorids wurde zuerst das Wägegläschen mit dem Schiffchen mit Hilfe eines analytischen Gewichtssatzes austariert und zur Erreichung der Gewichtskonstanz 20 Minuten lang auf der Wagschale liegen gelassen. Von fünf zu fünf Minuten wurden nun die Schwingen abgelesen und die Wägung erst dann als beendet angesehen, bis drei aufeinander folgende Ablesungen keine grössere Differenz als $^5/_{1000}$ mg zeigten. Bei unveränderter Tara kam hierauf das Gegengewicht, ein Wägegläschen mit

einem dem leeren Schiffchen entsprechenden Glaskörper, in völlig gleicher Weise zur Wägung, wobei die zur Herstellung des Gleichgewichtes nötigen Gewichte aus dem geeichten Gewichtssatz entnommen wurden. Das zur Fällung des Chlorides notwendige Silber wurde jeweils unter Berücksichtigung der Vakuum- und Gewichtskorrekturen berechnet, worauf die der Silbermenge entsprechenden geeichten Gewichte austariert und dann durch Silberreguli ersetzt wurden. Da ein genügend grosser Vorrat kleiner Reguli zur Verfügung stand, gelang es in den meisten Fällen die berechnete Silbermenge genau zu erfassen. Auch die Wägung des Chlorsilbers geschah in gleicher Weise, wobei als Gegengewicht ein Platin-Goochtiegel Verwendung fand. Der zu allen Wägungen benutzte Gewichtssatz aus platiniertem Messing mit Bruchgrammen aus Gold war nach der Methode von RICHARDS geeicht worden.

Zur Anwendung gelangten folgende Gewichtskorrekturen:

	Spez. Gew.	Vakuumkorrektur f. 1 g
Messinggewichte	8,4	— —
YCl_3	2,8	+ 0,27 mg
AgCl	5,6	+ 0,068 mg
Ag	10,49	— 0,027 mg

Resultate.

Verhältnis $YCl_3 : 3\,Ag$

Nr.	YCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$YCl_3 : 3\,Ag$	At.-Gew. d. Y.
2	2,15306	3,56803	0,603431	88,924
3	2,18124	3,61466	0,603443	88,927
4	2,43852	4,04100	0,603445	88,928
5	2,61345	4,33091	0,603441	88,927
6	2,88846	4,78663	0,603443	88,927
7	2,60421	4,31565	0,603434	88,924
8	2,32309	3,84963	0,603458	88,931
9	2,38370	3,95020	0,603438	88,926
10	2,60220	4,31226	0,603442	88,927
11	2,82846	4,68724	0,603438	88,926
	25,01639	41,45621	0,603441	88,927

Verhältnis $YCl_3 : 3\,AgCl$

Nr.	YCl_3 im Vak.	AgCl im Vak.	$YCl_3 : 3\,AgCl$	At.-Gew. d. Y.
1	2,24375	4,94021	0,454181	88,931
2	2,15306	4,74088	0,454148	88,918
3	2,18124	4,80278	0,454162	88,925
4	2,43852	5,36920	0,454168	88,926
5	2,61345	5,75442	0,454164	88,924
6	2,88846	6,35993	0,454165	88,925
7	2,60421	5,73423	0,454152	88,919
8	2,32309	5,11499	0,454173	88,928
9	2,38370	5,24859	0,454160	88,923
10	2,60220	5,72964	0,454165	88,925
	24,43168	53,79487	0,454164	88,924

Beide Analysenserien ergeben als Mittel für das Atomgewicht des Yttrium den Wert $Y = 88{,}925$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel $\pm$ 0,002.

Diskussion und Resultate.

Die vorliegende Atomgewichtsbestimmung wurde, wie bereits eingangs erwähnt, mit einem weitgehendst gereinigten Yttriumpräparate von Prof. PRANDTL ausgeführt. Die konzentrierte Nitratlösung liess keine Andeutung einer Absorptionslinie mehr erkennen.

Die nephelometrischen Titrationen verdienen in Bezug auf Genauigkeit den Vorzug vor den gravimetrischen Analysen. Sie weisen auch mit Ausnahme der Titration Nr. 8, welche ein wenig aus der Reihe fällt, eine recht gute Übereinstimmung auf. Die Analyse Nr. 1 wurde, um das Atomgewicht näherungsweise festzuslegen, nur gravimetrisch ausgeführt; von der Angabe des Resultates der gravimetrischen Analyse Nr. 11 musste infolge eines Fehlers abgesehen werden.

Zusammenfassung.

Die Analysen wurden nach zwei verschiedenen Methoden mit dem gleichen Präparate ausgeführt und ergaben als Mittel für das Atomgewicht des Yttrium den Wert 88,925. Die Erniedrigung des Atomgewichtes um 0,025 Einheiten gegen die letzte Bestimmung von HÖNIGSCHMID und MEUWSEN lässt die Entfernung der restlichen Spuren von Erbium aus dem Präparate recht deutlich erkennen. Da das in der vorliegenden Arbeit verwendete Y_2O_3 wohl das reinste ist, welches je zu Atomgewichtsbestimmungen diente, so dürfte der Wert 88,925 dem wahren Atomgewichte des Yttrium wohl ziemlich nahe kommen.

II. TEIL.
ATOMGEWICHTSBESTIMMUNG DES DYSPROSIUM.

Revision des Atomgewichtes des Dysprosium.

Analyse des Dysprosiumchlorids.

Das Atomgewicht des Dysprosium findet sich in der Atomgewichtstabelle mit dem Werte Dy = 162,5. Die starke Abweichung der Versuchsergebnisse der wenigen Arbeiten, die das Atomgewicht dieses Elementes bisher zu bestimmen versuchten, hat ihren Grund, ebenso wie bei der Atomgewichtsbestimmung des Yttrium, in der grossen Zahl der möglichen Versuchsfehler bei der präzisen Analyse des Sulfats und Chlorids und in der noch grösseren Schwierigkeit, dieses Element rein zu erhalten. Von den begleitenden Elementen der seltenen Erden lassen sich besonders Terbium und Yttrium schwer und nur in langwierigen Verfahren abtrennen.

URBAIN und DEMENITROUX[1] bestimmten als die Ersten dieses Atomgewicht durch Ermittlung des Verhältnisses Sulfat : Oxyd. Sie fällten aus der konzentrierten Lösung das Sulfat mit Alkohol, trockneten dieses nach gründlichem Auswaschen bei 110°, lösten es nochmals in Wasser und schieden aus dieser Lösung das 8 Mol Kristallwasser enthaltende Sulfat in schönen, leicht zitronengelbgefärbten Kristallen aus. Nachdem sie dieselben gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet hatten, wurde das Sulfat bei Weissglut kalziniert. Das Mittel aus einer Reihe derart ausgeführter Bestimmungen ergab für das Dysprosium den Wert 162,52. Bei dem Mangel näherer Angaben über die Durchführung des Prozesses lässt sich darüber wohl kaum

[1] Compt. Rend. **143**, (1906) 598.

urteilen; aber auf Grund des Ergebnisses ist anzunehmen, dass URBAIN und DEMENITROUX bereits recht reines Ausgangsmaterial für ihre Analysen verwendeten.

Wegen der unwahrscheinlich hohen Ergebnisse von geringem Werte, und darum nur kurz erwähnt, sei die Untersuchung von ENGLE und BALKE[1] aus dem Jahre 1917, welche das Verhältnis Oxyd : Chlorid bestimmten. Ihre Resultate liegen zwischen den Extremwerten 164, 104 bis 164, 357.

KREMERS, HOPKINS und ENGLE[2] untersuchten, nachdem sie bei der Bestimmung des Verhältnisses Sulfat : Oxyd höchst unwahrscheinliche Werte erhalten hatten, nun die Verhältnisse Oxyd : Chlorid und Chlorid : Silber. Zur Ermittlung des ersteren wurde das Oxyd nach dem Wägen und Auflösen in Salzsäure in einem Reaktionsgefässe aus Quarz in den Entwässerungsapparat gebracht und bei 110° so lange Luft durchgeleitet bis das Salz völlig auskristallisiert war. Die Entwässerung desselben wurde nun im Chlorwasserstoffstrome bei 125° und 200° durchgeführt und war bei 230° vollständig, worauf die Temperatur auf 350° gesteigert wurde. Nach Erreichung schwacher Rotglut wurde das Salz geschmolzen und nach mehreren Stunden gewogen. Das erhaltene Dysprosiumchlorid löste sich völlig klar in Wasser und das Mittel einer Reihe derartiger Analysen ergab für das Atomgewicht des Dysprosium den Wert 163,83. Im Anschluss an diese Untersuchungen lösten KREMERS, HOPKINS und ENGLE das Chlorid in Wasser und bestimmten nach Zugabe der berechneten Menge Silber mit Hilfe nephelometrischer Titrationen das Verhältnis Chlorid : Silber. Bei einer maximalen Differenz

[1] Am. Chem. Soc. **39**, (1917) 53.
[2] Am. Chem. Soc. **40**, (1918) 598.

der Einzelwerte von 0,24 Einheiten resultierte aus einer Reihe solcher Bestimmungen der Mittelwert 162,52.

Das aus dem Verhältnisse Oxyd : Chlorid ermittelte Atomgewicht ist ohne Zweifel viel zu hoch. Mangelhafte Beherrschung der Analysenmethode und vor allem geringe Verflüchtigung des Chlorides beim Schmelzprozesse, dürften wohl dafür verantwortlich zu machen sein. Trotz der viel besseren Übereinstimmung der Chlorid : Silberanalysen lässt die grosse Streuung der Einzelwerte die Bildung von Oxychlorid beim Entwässerungs- und Schmelzprozesse als sehr wahrscheinlich erscheinen. Gerade in diesem Falle ist die völlig klare Auflösung des Chlorids in Wasser kein Beweis für die Abwesenheit von Oxychlorid; denn es löst sich selbst grössere Mengen von Oxychlorid enthaltenes $DyCl_3$ ohne die geringste Trübung in einen Überschuss von Wasser, wie später gezeigt werden wird.

Wie in der vorhergehenden Arbeit über das Atomgewicht des Yttrium war auch bei keiner der hier angeführten Untersuchungen die Reinheit des Ausgangs-Materials durch spektroskopische Prüfung erwiesen und keines der erhaltenen Resultate erschien durch eine zweite Bestimmung genügend gesichert. Zur Ausfüllung dieser Lücke sollte die vorliegende Arbeit beitragen und zwar durch die Bestimmung der beiden Verhältnisse $DyCl_3 : 3\,Ag$ und $DyCl_3 : 3\,AgCl$. Freiherr AUER von WELSBACH stellte zu dieser Untersuchung ein weitgehendst gereinigtes Dysprosiumpräparat zur Verfügung, das in seinem Röntgenspektrum nur mehr eine dem Tb zugehörige Linie in schwacher Andeutung zeigte.

Reinigung der Reagentien.

Die Reinigung der für die Darstellung des Analysenpräparates und zur Ausführung der Analysen benötigten Reagentien geschah in gleicher Weise, wie sie bereits in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde.

Ausgangsmaterial und dessen weitere Reinigung.

AUER von WELSBACH beschreibt die Darstellung seines Dysprosiumpräparates wie folgt: Das Dysprosiumpräparat stammt aus Monazit und zwar aus jenen, die Elemente der Yttergruppe reichlich enthaltenden Anteilen, die bei der Verarbeitung auf Thorium als Nebenprodukte gewonnen werden. Über die Verarbeitung dieser Anteile habe ich in meiner im Jahre 1906 erschienenen Abhandlung „Über die Elemente der Yttergruppe" 1. Teil[1] berichtet.

Die dysprosiumreichen Anteile der ersten Hauptreihe, deren Entwicklung ich in der zitierten Arbeit geschildert habe, wurden für sich weiter fraktioniert, ebenso wie jene Anteile, die nur mehr geringe Mengen von Dysprosium enthielten. Aus diesen Reihen wurden die dysprosiumreichen Fraktionen nach ihrem Gehalte an die Dysprosiumfraktionen der Hauptreihe angeschlossen, bzw. eingereiht. Das zu den vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen verwendete Dysprosium stammt aus den ersten Fraktionen der 40. bis 80. Reihe der Dysprosiumhauptreihe. Diese Fraktionen wurden im kochenden Wasser gelöst und mit Salpetersäure gefällt. Die Fällung gewaschen, dann verglüht, das Oxyd in Salpetersäure gelöst, die klare Lö-

[1] Sitzungsbericht d. K. Akad. d. Wiss. Wien. Math. naturw. Klasse, Bd. C XV Abt. II b. 1906.

sung mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure allmählich versetzt und das $Dy_2(SO_4)_3+8\,aq$ durch Erwärmen der Lauge und langsames Einengen in Kristallen abgeschieden. Diese wurden mit etwas kochendem Wasser rasch gewaschen und am Wasserbade getrocknet. Das Dysprosiumsulfat enthält Spuren von Holmium und eine sehr geringe Menge eines dem Terbium nahestehenden Körpers, dessen Bogenspektrum J. M. EDER in den zwischen dem reinen Terbium und dem reinen Dysprosium in der Mitte stehenden Fraktionen ermittelt hat.

Das Dysprosiumpräparat erhielten wir in Form des Sulfates $Dy_2(SO_4)_3+8\,aq$. Es wurde in mehreren Litern kalten Wassers gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gewaschen. Dieses wurde nun in der berechneten Menge 68prozentiger Salpetersäure gelöst, die Lösung durch einen Platin-Goochtiegel filtriert, auf ein geringeres Volumen eingedampft und mit etwas mehr als der nötigen Menge Oxalsäure bei Siedehitze gefällt. Das Oxalat wurde gewaschen, abgesaugt und hierauf in völlig gleicher Weise, wie bereits bei der Reindarstellung des Yttriumchlorids beschrieben worden ist, zweimal zu Oxyd verglüht, dieses zur Entfernung des beim Glühen aufgenommenen Platins dreimal mit Chlorwasserstoff als Chlorid ausgefällt und über Schwefelsäure und Ätzkali für die Analsye möglichst getocknet.

Entwässerung des Dysprosiumchlorids.

Der Entwässerungs- und Schmelzprozess wurde wiederum im „bottling apparatus“ durchgeführt. Da auch bei der Entwässerung des Dysprosiumchlorids die Hauptschwierigkeit in der leichten Hydrolysierbarkeit des Chlorids

durch Spuren von Wasser bestand, wurde zuerst versucht, auf dem bei der Atomgewichtsbestimmung des Yttrium mit Erfolg angewandten Wege zum Ziele zu gelangen. Die so erhaltenen Chloridproben lösten sich auch völlig klar in kaltem Wasser auf. Die jedoch weit über die Fehlergrenze der Methode gehende Differenz der ersten Resultate liess das Vorhandensein eines Fehlers erkennen; da derselbe aber nur auf Bildung geringer Mengen von Oxychlorid zurückgeführt werden konnte, wurde die nächstfolgende Autlösung des geschmolzenen Chlorids genauestens beobachtet: Nachdem das Quarzschiffchen in den mit reinstem Wasser beschickten Analysenkolben gebracht worden war, blieb derselbe etwa 10 bis 15 Minuten ruhig stehen. Dabei löste sich das Chlorid nur langsam auf und im Schiffchen befand sich nach dieser Zeit sehr konzentrierte Chloridlösung. Liess man nun dieselbe durch vorsichtiges Bewegen des Kolbens im Schiffchen langsam hin- und herfliessen, so konnte eine geringe Trübung festgestellt werden, die durch schwerer lösliches Oxychlorid hervorgerufen wurde. Vermischte man hierauf durch leichtes Schwenken des Kolbens die konzentrierte Chloridlösung mit Wasser, so verschwand auch sofort die Trübung, aus welchem Grunde sie bisher übersehen worden war. Die Versuchsbedingungsn wurden daher entspsrechend abgeändert und die Entwässerung in folgender Weise durchgeführt:

Während zehn Minuten wurde die Luft aus dem Apparate durch Stickstoff verdrängt und dann gleichzeitig Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einer halben Stunde wurde die Temperatur auf 135° gebracht und für sechs Stunden konstant gehalten. Da sich nach dieser Zeit kein Wasser mehr im Quarzrohr kondensierte, konnte die Temperatur auf 200°

gesteigert werden, wobei aber im Gegensatze zu der Arbeit von KREMERS, HOPKINS und ENGLE keine weitere Entwässerung des Salzes festzustellen war. Diese trat erst bei 230° ein und war nach drei Stunden vollständig. Nun wurde der Stickstoff abgestellt, die Temperatur bei 300 und 350° je $^1/_2$ Stunde konstant gehalten und dann innerhalb weniger Minuten bis zum Schmelzpunkte des Chlorides erhöht. Nachdem das Salz vollständig geschmolzen war, wurde der elektrische Ofen abgezogen und um das Chlorid möglichst schnell abzukühlen, das Schiffchen mit einem Glasstabe in den kalten Teil des Quarzrohres zurückgeschoben. Jetzt wurde auch der Chlorwasserstoff abgestellt, während 20 Minuten durch Stickstoff verdrängt und schliesslich noch $^1/_2$ Stunde trockene Luft durch den Apparat geleitet.

Das so behandelte Chlorid löste sich ohne die geringste Trübung in Wasser. Da der ganze Prozess nun an einem Tage ausgeführt werden konnte, war es auch nicht mehr nötig, das fast vollständig entwässerte Salz nochmals an die Luft zu bringen. Der besseren Übersicht wegen sei der ganze Entwässerungsprozess nochmals kurz wiedergegeben:

N_2	bei gew. Temperatur	10 Minuten
$N_2 + HCl$	bei gew. Temperatur	30 „
$N_2 + HCl$	bei 135°	360 „
$N_2 + HCl$	bei 200°	60 „
$N_2 + HCl$	bei 230°	180 „
HCl	allein bei 300°	30 „
HCl	allein bei 350°	30 „
Schmelzdauer		4—7 „
Durch N_2-strom HCl verdrängen		20 „
Durch Luftstrom N_2 verdrängen		30 „

Ausführung der Analyse.

Die Ermittlung der Verhältnisse der $DyCl_3$: 3 Ag und $DyCl_3$: 3 AgCl wurde genau so durchgeführt, wie es bereits bei der Analyse des Yttriumchlorides beschrieben worden ist.

Wage, Wägung und Gewichte.

Wie bei der Atomgewichtsbestimmung des Yttrium wurde eine Präzisionswage von Kaiser & Sievers in Hamburg benützt und sämtliche Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewicht ausgeführt. Ebenso gelangte auch der nach der Methode von RICHARDS geeichte Gewichtssatz aus platiniertem Messing mit Bruchgrammen aus Gold in gleicher Weise zur Verwendung.

Zur Ermittlung der Resultate dienten folgende Vakuumkorrekturen:

	spez. Gew.	Vakuumkorr. für 1 g
Messinggewichte	8,4	—
$DyCl_3$	3,67	+ 0,17
AgCl	5,6	+ 0,068
Ag	10,49	— 0,027

Resultate.

Verhältnis $DyCl_3$: 3 Ag

Nr.	$DyCl_3$ im Vak.	Ag im Vak.	$DyCl_3$: 3 Ag	At.-Gew. d. Dy.
1	2,49132	2,99933	0,830625	162,453
2	2,77037	3,33519	0,830648	162,460
3	2,42773	2,92275	0,830632	162,455
4	2,76304	3,32629	0,830667	162,466
5	2,75327	3,31454	0,830664	162,465
6	2,95998	3,56349	0,830641	162,458
7	3,23623	3,89607	0,830640	162,457
	19,40194	23,35766	0,830645	162,459

Verhältnis $DyCl_3 : 3\,AgCl$

Nr.	$DyCl_3$ im Vak.	AgCl im Vak.	$DyCl_3$ 3 AgCl	At.-G. d. Dy
1	2,49132	3,98506	0,625165	162,457
3	2,42773	3,88325	0,625180	162,463
4	2,46304	4,41978	0,625153	162,452
5	2,75327	4,40393	0,625185	162,465
6	2,95998	4,73475	0,625161	162,455
7	3,23623	5,17653	0,625174	162,460
	16,33157	26,60330	0,625170	162,459

Aus den beiden Analysenserien ergibt sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Dysprosium 162,459 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,004.

Diskussion der Resultate.

Wie bereits zu Anfang erwähnt, zeigte das analysierte Dysprosiumpräparat in seinem Röntgenspektrum eine dem Terbium zugehörige Linie in schwacher Andeutung. Nach vorsichtiger Schätzung beträgt diese Verunreinigung 0,1 Prozent, was einer Erniedrigung des Atomgewichtes von 0,003 Einheiten entsprechen würde. Da diese Erniedrigung jedoch unter der Fehlergrenze der Methode liegt, so ist die Verunreinigung ohne Einfluss auf die Gesamtbestimmung geblieben. Die maximale Differenz der Einzelwerte beträgt 0,014 Einheiten.

Zusammenfassung.

Nach zwei verschiedenen Methoden wurden beide Analysenserien mit dem gleichen Präparate ausgeführt und ergeben für das Atomgewicht des Dysprosium den abgerundeten Wert

162,460.

Da bei diesen Bestimmungen eine geringe Verflüchtigung des Dysprosiumchlorides die Resultate in keiner Weise beeinflussen konnte, dürfte der ermittelte Wert 162,460 vom wahren Atomgewichte des Dysprosium nicht erheblich abweichen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Karl Maria Frh. Auer von Welsbach, wurde am 16. September 1902 in Schloss Welsbach in Kärnten, als Sohn des Chemikers und Industriellen Dr. Dr. Dr. ing. Karl Freiherr Auer von Welsbach geboren. Infolge der Abgeschiedenheit meines Wohnortes erhielt ich während der fünf Volksschuljahre Privatunterricht. Ebenso besuchte ich infolge der Kriegsverhältnisse die ersten sieben Klassen des Realgymnasiums in Klagenfurt als Privatist, die achte Klasse jedoch als öffentlicher Schüler und legte an der erwähnten Anstalt im Juli 1921 die Matura ab. Hierauf studierte ich in Innsbruck vier Semester lang Chemie, ging dann im Herbste 1923 nach München, woselbst ich am Chemischen Institut der Universität das Verbandsexamen am 29. April 1924 und das Doktorandum am 27. April 1925 ablegte. Ich begann dann sofort meine Dissertationsarbeit (Revision der Atomgewichte des Yttrium und Dysprosium), die ich Ende Juli 1926 abschloss, worauf ich infolge dringender Beschäftigung zu Hause mein Studium auf einige Monate unterbrechen musste.